

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/065909 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 19/00**,  
C08G 63/78

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000159

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Januar 2004 (13.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 02 535.9 23. Januar 2003 (23.01.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DEISS, Stefan**  
[DE/DE]; Rheinstrasse 7, 55296 Harxheim (DE).  
**KIRSTEN, Klaus** [DE/DE]; Gustavsburger Weg 22,  
55130 Mainz (DE). **JANKO, Lutz** [DE/DE]; Kranich-  
steiner Strasse 63, 64390 Erzhausen (DE). **RAU, Maik**  
[DE/DE]; Heckerstrasse 2, 60529 Frankfurt (DE).

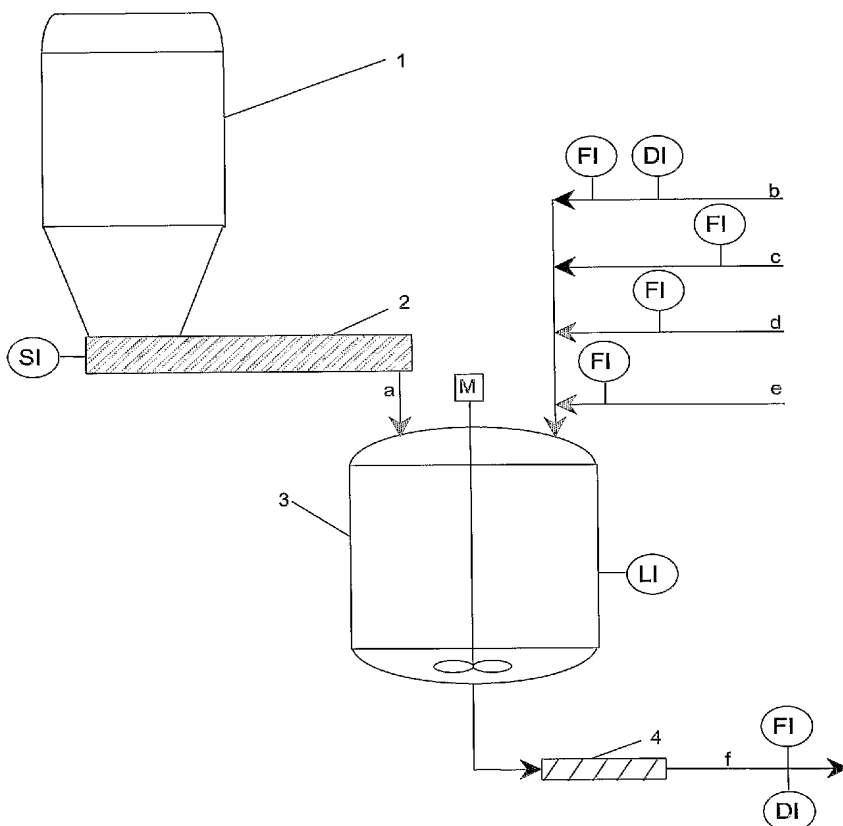
(74) Anwalt: **ERK, Patrick**; Grünecker, Kinkeldey, Stockmair  
& Schwanhäusser, Maximilianstrasse 58, 80538 München  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR ADDING RAW MATERIALS DURING THE PRODUCTION OF POLYESTERS OR  
COPOLYESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ZUGABE DER ROHSTOFFE BEI DER HERSTELLUNG VON POLYESTERN ODER  
COPOLYESTERN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyesters or copolyesters without using a balance to dose the solid main raw material dicarboxylic acid, and to a corresponding concept for regulating the molar ratio of the paste prepared from the starting materials, without directly measuring the rate of flow of the solid main raw material dicarboxylic acid by weighing. The invention also relates to an indirect method for determining the raw material consumption without directly weighing the solid raw material. The regulation of the addition rate of the solid raw material is carried out on the basis of the deviation of the density of the finished paste from a solvent.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyester oder Copolyester ohne Verwendung einer Waage zur Dosierung des festen Hauptrohstoffs Dicarbonsäure und ein entsprechendes Konzept zur Regelung des Molverhältnisses der aus den Ausgangsstoffen zubereiteten Paste ohne direkte Messung des Mengenstromes des festen Hauptrohstoffs Dicarbonsäure durch Wägung.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/065909 A3



FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen**

**Recherchenberichts:**

13. April 2006

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/000159

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J19/00 C08G63/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 098 667 A (YOUNG RICHARD K ET AL) 24 March 1992 (1992-03-24) abstract column 1, line 4 - line 18 claim 1 -----	1-8
A	US 2 974 126 A (TIMOTHY KELLEY ROLAND) 7 March 1961 (1961-03-07) column 1, line 15 - line 26 claim 1 -----	1-8
A	US 3 492 283 A (MILLER ELMER C) 27 January 1970 (1970-01-27) column 1, line 10 - line 30; claim 1 -----	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2004

Date of mailing of the international search report

11.06.04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomasson, P

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/000159

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5098667	A	24-03-1992	NONE	
US 2974126	A	07-03-1961	FR 1159202 A GB 828926 A	25-06-1958 24-02-1960
US 3492283	A	27-01-1970	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000159

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J19/00 C08G63/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 098 667 A (YOUNG RICHARD K ET AL) 24. März 1992 (1992-03-24) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 18 Anspruch 1 ---	1-8
A	US 2 974 126 A (TIMOTHY KELLEY ROLAND) 7. März 1961 (1961-03-07) Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 26 Anspruch 1 ---	1-8
A	US 3 492 283 A (MILLER ELMER C) 27. Januar 1970 (1970-01-27) Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 30; Anspruch 1 -----	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thomasson, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000159

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5098667	A	24-03-1992	KEINE		
US 2974126	A	07-03-1961	FR	1159202 A	25-06-1958
			GB	828926 A	24-02-1960
US 3492283	A	27-01-1970	KEINE		

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/065909 A2**

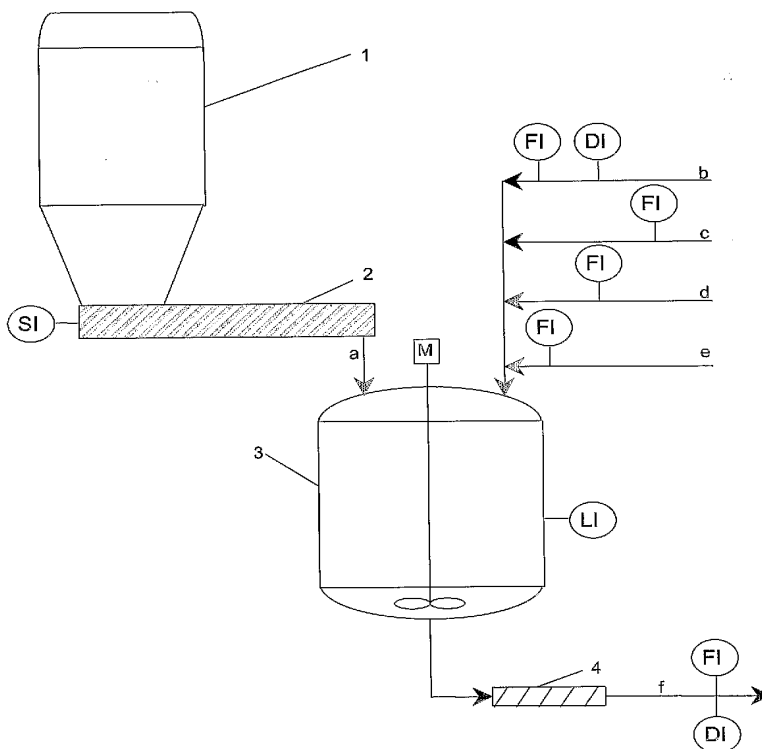
(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G01F**  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000159  
(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Januar 2004 (13.01.2004)  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität:  
103 02 535.9 23. Januar 2003 (23.01.2003) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DEISS, Stefan**  
[DE/DE]; Rheinstrasse 7, 55296 Harxheim (DE).  
**KIRSTEN, Klaus** [DE/DE]; Gustavsburger Weg 22,  
55130 Mainz (DE). **JANKO, Lutz** [DE/DE]; Kranich-  
steiner Strasse 63, 64390 Erzhausen (DE). **RAU, Maik**  
[DE/DE]; Heckerstrasse 2, 60529 Frankfurt (DE).  
(74) Anwalt: **ERK, Patrick**; Grünecker, Kinkeldey, Stockmair  
& Schwanhäusser, Maximilianstrasse 58, 80538 München  
(DE).  
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR ADDING RAW MATERIALS DURING THE PRODUCTION OF POLYESTERS OR  
COPOLYESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ZUGABE DER ROHSTOFFE BEI DER HERSTELLUNG VON POLYESTERN ODER  
COPOLYESTERN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyesters or copolyesters without using a balance to dose the solid main raw material dicarboxylic acid, and to a corresponding concept for regulating the molar ratio of the paste prepared from the starting materials, without directly measuring the rate of flow of the solid main raw material dicarboxylic acid by weighing. The invention also relates to an indirect method for determining the raw material consumption without directly weighing the solid raw material.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyester oder Copolyester ohne Verwendung einer Waage zur Dosierung des festen Hauptrohstoffs Dicarbonsäure und ein entsprechendes Konzept zur Regelung des Molverhältnisses der aus den Ausgangsstoffen zubereiteten Paste ohne direkte Messung des Mengenstromes des festen Hauptrohstoffs Dicarbonsäure durch Wägung. Ausserdem wird ein indirektes Verfahren zur Bestimmung des Rohstoffverbrauchs ohne direkte Wägung des festen Rohstoffs vorgeschlagen.

WO 2004/065909 A2



FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



## **Verfahren zur Zugabe der Rohstoffe bei der Herstellung von Polyestern oder Copolyestern**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Paste zur Herstellung eines Polyesters aus festen und flüssigen Rohstoffen sowie gegebenenfalls aus Zusatzstoffen mit vereinfachter Rohstoffzugabe und einem Konzept zur Regelung des Molverhältnisses der Ausgangsstoffe. Außerdem wird ein indirektes Verfahren zur Bestimmung des Rohstoffverbrauchs bei der Polyesterherstellung vorgeschlagen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff "Polyester" Homopolyester und/oder Copolyester. Der Begriff Rohstoffe umfasst die beiden Monomere Dicarbonsäure und bifunktionaler Alkohol. Als Zusatzstoffe werden z. B. Katalysatoren, Inhibitoren und bei der Copolyesterherstellung Comonomere, wie z. B. Dicarbonsäuren und bifunktionale Alkohole eingesetzt. Als Ausgangsstoffe wird die Gesamtheit der zur Polyesterherstellung verwendeten Roh- und Zusatzstoffe bezeichnet. Als Paste wird eine pumpfähige Suspension bezeichnet, die den überwiegenden Anteil der bei der Polyesterherstellung eingesetzten Ausgangsstoffe enthält.

Verfahren zur Herstellung von Polyestern sind bekannt. Herkömmlich werden dabei die Rohstoffe zunächst in einer Veresterungsreaktion zu einem Hydroxyalkyldicarbonsäure-Monomer- oder -Oligomer-Gemisch umgesetzt, welches nachstehend auch als teilverestertes Oligomer bezeichnet wird. Dieses teilveresterte Oligomer wird anschließend einer Vor- bzw. Prepolykondensation unterworfen, wobei ein Prepolymer und Kondensationsprodukte bzw. Reaktionsgas, im wesentlichen bifunktionale Alkohole und Wasser, erhalten werden. Dieses Prepolymer wird sodann einer Polykondensation unterworfen, um den Polymerisationsgrad des Polyesters auf den erwünschten Grad einzustellen.

Für die Gewährleistung der Prozessstabilität und einer hohen Produktqualität ist die Einstellung und Einhaltung der gewünschten Konzentrationen der Ausgangsstoffe, die zur Herstellung des Polyesters benötigt werden, von entschei-

dender Bedeutung. Von besonderem Interesse ist hierbei das Verhältnis der vorhandenen Hydroxylendgruppen, z. B. des bifunktionalen Alkohols, zu den Carboxylendgruppen, z. B. der Dicarbonsäure, da diese die Hauptreaktionspartner darstellen. Dieses Verhältnis wird üblicherweise als Molverhältnis bezeichnet.

Da bei der Polyesterherstellung das Polymer hauptsächlich durch Stufenwachstumsreaktionen erzeugt wird, ist das Verhältnis der beteiligten reaktiven Endgruppen zueinander ein entscheidendes Maß für die Konzentration der Reaktionspartner und somit von entscheidender Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionsgleichgewichte. Im Sinne einer Herstellung von qualitativ hochwertigem Polyester ist es deshalb von großer Bedeutung, dieses Molverhältnis auf einem genau gewünschten Wert zu halten.

In herkömmlichen Prozessen zur Polyesterherstellung wird gewöhnlich aus den Rohstoffen Dicarbonsäure und bifunktionalem Alkohol eine pumpfähige Paste hergestellt, die dem weiteren Prozess zugeführt wird. Außerdem werden der Paste oder/und einer späteren Prozessstufe Zusatzstoffe zugeführt, die zu besonderen Produkteigenschaften und/oder gewünschtem Prozessverhalten führen.

Diese Paste weist ein bestimmtes Molverhältnis auf, das mit Hilfe von Regelungssystemen eingestellt und auf dem gewünschten Wert gehalten wird. Zu diesem Zweck werden die Ausgangsstoffe üblicherweise in Abhängigkeit von einem Ausgangsstoff, im allgemeinen der Dicarbonsäure, dessen Zugabegeschwindigkeit als Führungsgröße dient, zum Pastenansatzsystem derart zugegeben, dass das gewünschte Molverhältnis und die Konzentrationen der Zusatzstoffe eingehalten werden. Eine Überwachung der eingestellten Pastenzusammensetzung, insbesondere des Molverhältnisses erfolgt dabei üblicherweise offline durch in Intervallen von mehreren Stunden stattfindende Laboruntersuchungen von der Paste entnommener Proben. Die exakte Bestimmung der Menge an festen Ausgangsstoffen, vor allem der Dicarbonsäure, erfolgt dagegen in bisher bekannten Verfahren durch Wägen des pulverförmigen Rohstoffes

vor Zugabe zum Prozess. Die dafür erforderlichen Waagen sind sehr teuer und erfordern eine regelmäßige Wartung. Um Produktionsausfälle zu vermeiden, ist ein entsprechend großer Vorrat der Paste zur Überbrückung von Wartungsperioden zu halten oder stand-by-Equipment für die Dosierung und Wägung der festen Dicarbonsäure bereitzustellen. Beide Varianten erfordern hohe Investitionskosten für große Pastenvorratsbehälter bzw. stand-by-Equipment.

Für die Gewährleistung der Produktqualität und die Ermittlung des Rohstoffverbrauchs ist die exakte Bestimmung der Mengen an Ausgangsstoffen, die zur Herstellung des Polyesters benötigt werden, von Bedeutung. Von besonderem Interesse sind hierbei die Rohstoffe Dicarbonsäure oder deren Ester sowie bifunktionaler Alkohol, da diese mengenmäßig die Hauptbestandteile darstellen. Die exakte Ermittlung des Verbrauchs der in flüssiger Form verwendeten Ausgangsstoffe erfolgt mit herkömmlichen Massendurchflussmessgeräten für Flüssigkeiten. Die exakte Bestimmung der Menge an festen Ausgangsstoffen, vor allem der Dicarbonsäure, erfolgt dagegen in bisher bekannten Verfahren durch Wägen des pulverförmigen Rohstoffes vor Zugabe zum Prozess. Die für eine bestimmte Menge des Endproduktes Polyester benötigte Menge eines Ausgangsstoffes wird als sein Rohstoffverbrauch bezeichnet. Die Angabe erfolgt im allgemeinen als spezifischer Verbrauch als Verhältnis von Masse des Ausgangsstoffes bezogen auf die Masse des damit hergestellten Polyesters.

Bei Verwendung einer Waage treten zeitliche Veränderungen der Messwerte des Feststoffmassenstroms auf. Diese sogenannte Drift des gemessenen Massenstroms beruht auf einer allmählichen Nullpunktverschiebung bei der Wägung durch zunehmende Ablagerungen am Messgerät, die überwiegend durch eine geringe Restfeuchte im Feststoff verursacht werden und praktisch nicht vermieden werden können. Diese Drift wirkt sich in herkömmlichen Verfahren zwar nur wenig auf die Prozessstabilität und Regelgüte der Pastenzubereitung aus. Allerdings kommt es durch die zeitlich wegdriftende Massenbestimmung zu ungenauen Rohstoffverbrauchsmessungen. Eine periodische Rekalibrierung derartiger Waagen kann diesen Fehler nur einschränken, aber nicht ganz beseitigen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein preiswertes und gleichzeitig genaues Verfahren zur verbesserten Zugabe der Rohstoffe und ein vereinfachtes Regelungskonzept zur Molverhältnisregelung bei der Herstellung von Polyester vorzuschlagen, um die vorstehend beschriebenen Probleme und Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Erzeugung einer Paste zur Herstellung eines Polyesters aus festen und flüssigen Rohstoffen sowie gegebenenfalls aus Zusatzstoffen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Regelung der Zugabegeschwindigkeit des festen Rohstoffes aufgrund der Abweichung der online gemessenen Dichte der fertigen Paste von einem Sollwert erfolgt.

Die Dichtemessung kann mit verschiedenen physikalischen Methoden erfolgen, wie zum Beispiel nach dem Coriolis-Prinzip, mittels Ultraschall, mittels Biegeschwinger o.a. Bevorzugt erfolgt dabei die Einstellung des Molverhältnisses ohne Verwendung einer Waage für den festen Rohstoff.

Als Führungsgröße für die Regelung des Molverhältnisses kann im erfindungsgemäßen Verfahren die Dichte der Paste verwendet werden. Diese wird durch Steuerung der Zugabegeschwindigkeit des festen Rohstoff im Einklang mit dem Sollwert geregelt. Der Anlagendurchsatz ist die Führungsgröße für die Regelung der Pastenausstragsgeschwindigkeit. Diese wird durch Steuerung der entsprechenden Förderorgane im Einklang mit dem Sollwert geregelt. Die Regelung des Füllstandes des Pastenansatzbehälters erfolgt durch Steuerung der Zugabemenge des flüssigen Rohstoffs. Diese kann gleichzeitig als Führungsgröße für die Regelung der Zugabegeschwindigkeit der Zusatzstoffe dienen. Außerdem kann sie als Störgröße für die Regelung der Zugabegeschwindigkeit des festen Rohstoffs aufgeschaltet werden.

In einer möglichen Ausgestaltung dieses Verfahrens werden maximal 20 %, bevorzugt maximal 10 % der Gesamtmenge des flüssigen Rohstoffs zwischen dem Pastenansatzbehälter und der Pastendichtemessung zugegeben.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Pastenansatzbehälter nur noch so groß ausgelegt, daß die Verweilzeit der Paste im Pastenansatzbehälters der für eine Homogenisierung der Ausgangsstoffe erforderlichen Zeit entspricht.

Auch die Ermittlung des Verbrauchs des festen Rohstoffs kann ohne Verwendung einer Waage erfolgen.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen zum einen im Wegfall von wartungsintensivem und störanfälligem Equipment, und dadurch geringeren Investitions- und Wartungskosten sowie geringeren Energiekosten durch den effizienteren Eintrag der erforderlichen mechanischen Energie zur Homogenisierung der Ausgangsstoffe.

Weiterhin wird durch die geringere Verweilzeit im Pastenansatzbehälter eine kürzere Systemtotzeit erreicht, die z. B. bei Rezepturänderungen wichtig ist.

Die geregelte Zugabe eines Teilstroms des flüssigen Rohstoffs verbessert die Regelungsgüte und damit die Prozesskontrolle durch die online-Messung der Pastendichte und die online-Bestimmung des Molverhältnisses gegenüber den bisherigen Laboranalysen in mehrstündlichen oder täglichen Intervallen. Dadurch wird eine größere Prozessstabilität bei der Polyesterherstellung erreicht.

Weitere Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren ergeben sich aus der Zugabe von heißem recyceltem flüssigem Rohstoff direkt zur Paste bei gleichzeitiger Anhebung des in der Paste eingestellten Molverhältnisses und entsprechend reduziertem Molverhältnis der Zugabe des flüssigen Rohstoffs im weiteren Prozessverlauf. Dies verringert Energieverluste und erlaubt die Herstellung einer niederviskosen Paste ( $< 3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) mit einer Temperatur oberhalb von  $75^\circ\text{C}$ . Daraus ergibt sich als weiterer Vorteil die erhöhte Reaktivität der Rohstoffe in der nachfolgenden Prozessstufe, bedingt durch eine homogenere Verteilung im Reaktionsraum und längere Kontaktzeiten, gegenüber der separaten Zugabe eines großen Teils des flüssigen Rohstoffs in die nachfolgende Prozessstufe.

Die Erfindung wird im folgenden genauer beschrieben: Fig. 1 zeigt ein mögliches Prozessschema für eine Anlage zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die die Ausgangsstoffe enthaltende Paste (f) wird in Pastenansatzbehälter (3) zubereitet. Dazu wird der Rohstoff Dicarbonsäure (a), in der Regel PTA, aus einem Vorratssilo (1) mit Hilfe einer Fördereinrichtung (2), z. B. einer Zellradschleuse, Förderschnecke o. a., in den Pastenansatzbehälter (3) gefördert. Der zweite Rohstoff bifunktionaler Alkohol (b) wird zusammen mit allen anderen Zusatzstoffen (c), (d), (e) unter Messung des Mengenstroms (FI) zum Pastenansatzbehälter (3) zugegeben. Dabei ist die Anzahl der weiteren Zusatzstoffe zum Pastenansatzbehälter (3) nicht auf die hier angegebenen drei beschränkt, sondern allein von den Erfordernissen des gewünschten Endproduktes abhängig. Es ist im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens auch unerheblich, auf welche Art und Weise die Ausgangsstoffe zum Pastenansatzbehälter (3) zugegeben werden. Entscheidend ist, dass von allen Ausgangsstoffen, die neben der festen Dicarbonsäure (a) zum Pastenansatzbehälter (3) zugegeben werden, der Massenstrom bestimmt wird. Dabei ist es unerheblich, ob die Massendurchflussmessung für jeden einzelnen Strom (c) – (e) oder ein Gemisch aus verschiedenen Zusatzstoffen durchgeführt wird, solange die für das Molverhältnis entscheidenden Mengen erfasst sind. Die in dem Pastenansatzbehälter (3) hergestellte Paste (g) wird mit Hilfe von mindestens einer Pumpe (4) zur weiteren Verwendung dem Prozess der Polyesterherstellung zugeführt. Dabei wird die aus dem Pastenansatzbehälter (3) ausgetragene Menge der Paste (f) durch Massendurchflussmessung (FI) bestimmt. Außerdem wird auch die Dichte der Paste bestimmt (DI). Für die Regelung des Molverhältnisses im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es von Bedeutung, die Menge bifunktionaler Alkohol und aller Zusatzstoffe sowie die Pastendichte online zu bestimmen.

Die Menge des Rohstoffs bifunktionaler Alkohol ist die Führungsgröße im erfindungsgemäßen Regelungskonzept. Sie wird auf den gewünschten Wert eingestellt oder durch eine weitere Regelung auf dem gewünschten Wert geregelt. Die Menge (b) wird mit einem Durchflussmesser (FI) online erfasst. Die Mengen der weiteren Zusatzstoffe zur Paste werden entsprechend den Erfordernissen

der Polyesterherstellung (Rezeptur) eingestellt bzw. geregelt, um die gewünschten Konzentrationen der Zusatzstoffe einzuhalten. Die Mengen der Zusatzstoffströme werden ebenfalls mit Hilfe von Durchflussmessgeräten (FI) erfasst. Unter Kenntnis der obengenannten Größen und der Zusammensetzung der Stoffströme (aus Rezeptur und bekannten quasi-konstanten Verunreinigungen) kann die erforderliche Menge Dicarbonsäure (a) errechnet werden, die notwendig ist zur Einstellung des gewünschten Molverhältnisses. Anhand dieser Größe wird dem Geschwindigkeitsregler der Fördereinrichtung (2) der Sollwert vorgegeben. Da die Fördereinrichtung keine genaue Messaufgabe bzw. Dosierfunktion erfüllt, ist das Signal der Dichte (DI) der Paste (f) notwendig. Die Pastendichte wird als Störgröße ebenfalls dem Geschwindigkeitsregler der Fördereinrichtung (2) aufgegeben, um diese derart zu beeinflussen, dass die Fördermenge erhöht wird, wenn die Pastendichte unter den für das gewünschte Molverhältnis geforderten Wert sinkt und entsprechend umgekehrt.

Dieses Verfahren hat gegenüber herkömmlichen Regelungskonzepten, die die direkte Wägung des festen Rohstoffs erfordern den Vorteil, dass auf den Einsatz einer Waage zur Zugabe des festen Rohstoffs verzichtet werden kann. Außerdem ist durch die online Messung der Pastendichte die Regelungsgüte verbessert und die Prozessstabilität besser gewährleistet, da durch die direkte Messung der Pastendichte das gefahrene Molverhältnis online überwacht und geregelt wird, während in herkömmlichen Verfahren die Überwachung nur durch offline Laboranalysen von in mehrstündlichen Intervallen gezogenen Proben erfolgt.

Zur weiteren Verbesserung der Regelungsgüte ist es sinnvoll, neben dem Masendurchfluss auch die Dichte des Rohstoffs bifunktionaler Alkohol (b) online zu messen. Dadurch ist es möglich eventuelle Dichteschwankungen im Rohstoff, die durch Verunreinigungen, wie z. B. Wasser, erfolgen können besser zu berücksichtigen. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn der Rohstoff bifunktionaler Alkohol als Recycleprodukt mit möglichen leichten Qualitätsschwankungen bereits dem nachfolgenden Verfahren zur Polyesterherstellung entnommen wird.

Eine weitere Verfahrensvariante zur Verbesserung der Prozessstabilität ist in Fig. 2 dargestellt. Dabei werden noch verbliebene Schwankungen in der Pastendichte, resultierend z. B. aus der Systemtotezeit des Regelkreislaufts, durch die geregelte Zugabe eines kleinen Teilstroms des Rohstoffs bifunktionaler Alkohol ( $b_1 \leq 10\%$  von  $b$ ) zur Paste (f) mit dem Ziel der Feinkorrektur noch verbliebener Regelabweichungen beseitigt. Dadurch kann die Konstanz des zu regelnden Molverhältnisses noch weiter erhöht werden, was zu einer verbesserten Prozessstabilität und Produktqualität führt.

Die Regelung der erforderlichen Menge des Rohstoffs bifunktionaler Alkohol ( $b$ ) kann mit Hilfe des Füllstandsreglers (LI) des Pastenansatzbehälters (3) erfolgen, um einen gewünschten Füllstand im Pastenansatzbehälter einzuhalten. Dabei wird bei zu geringem Füllstand die zugegebene Menge des Rohstoffs bifunktionaler Alkohol ( $b$ ) erhöht und entsprechend umgekehrt.

Die Menge der ausgetragenen Paste (f) kann vom Füllstandsregler des nächsten Behälters beeinflusst werden und dient außerdem als Mastersignal für die Durchsatzregelung der gesamten Anlage zur Polyesterherstellung.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird keine Waage für die direkte Mengenerfassung des festen Rohstoffs Dicarbonsäure verwendet. Es wird deshalb folgendes Verfahren zur indirekten Bestimmung des Rohstoffverbrauchs vorgeschlagen.

Der gesuchte Rohstoffverbrauch des festen Rohstoffs Dicarbonsäure ( $a$ ) ermittelt sich mit Hilfe der gemessenen Massenströme (FI) und bekanntem Inhalt des Pastenansatzbehälters (3) (LI) sowie bekannter Dichte der Paste (f) (DI) zum Beginn und zum Ende des betrachteten Zeitintervalls nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wie folgt:

$$m_a^s = \frac{A \cdot (\rho_2 - \rho_1) + B \cdot (\rho_2 \cdot L_2 - \rho_1 \cdot L_1) + m_f - \sum_k m_k}{\Delta t \cdot D \cdot \left( 1 + \frac{A \cdot (\rho_2 - \rho_1) + B \cdot (\rho_2 \cdot L_2 - \rho_1 \cdot L_1)}{m_f} \right)} \cdot 1000 \quad (I)$$



mit:  $m_a^s$  – spezifischer Massenverbrauch des festen Rohstoffs (a) im betrachteten Zeitintervall  $\Delta t$  in kg (a) / t Produkt  
 $\Delta t = (t_2 - t_1)$  – Zeitintervall, für das der Rohstoffverbrauch bestimmt werden soll in h  
 $t_1, t_2$  – Anfangs- und Endzeit des zu betrachtenden Zeitintervalls  $\Delta t$  für die Ermittlung des Rohstoffverbrauchs  
 $A, B$  – anlagenspezifische Konstanten  
 $\rho_1, \rho_2$  – gemessene Dichte der Paste (f) zur Zeit  $t_1$  bzw.  $t_2$  in kg/m<sup>3</sup>  
 $L_1, L_2$  – gemessener Füllstand im Pastenansatzbehälter (3) zur Zeit  $t_1$  bzw.  $t_2$  in %  
 $m_f$  – gemessene akkumulierte Masse der Paste (f), die im Zeitintervall  $\Delta t$  aus dem Pastenansatzbehälter (3) ausgetragen wurde in kg  
 $m_k$  – gemessene akkumulierte Massen aller weiteren Ausgangsstoffe mit  $k = b; c; d; e$ , die im Zeitintervall  $\Delta t$  zum Pastenansatzbehälter (3) zugegeben wurden in kg  
 $D$  – Durchsatz der Anlage in kg Produkt (Polyester) / h

Für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist es von Vorteil, wenn der Durchsatz der Anlage zur Polyesterherstellung im Zeitraum der Bestimmung des Rohstoffverbrauchs konstant ist. Ist dies nicht zu gewährleisten, kann der Anlagendurchsatz während der Verbrauchsmessung auch anderweitig bestimmt werden, z. B. durch komplette quantitative Erfassung des Endproduktes während dieses Zeitraums.

Auf Grund der hohen Genauigkeit der Messgeräte zur Massendurchfluss- und Dichtebestimmung lässt sich nachweisen, dass die bei herkömmlichen Verfahren unter Verwendung einer Waage erzielten Genauigkeiten in der Rohstoffbestimmung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren noch übertroffen werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren der indirekten Feststoffbestimmung hat gegenüber herkömmlichen Verfahren desweiteren den Vorteil, dass zeitliche Veränderungen der Messwerte des Feststoffmassenstroms (Drift), wie sie bei der Wägung beobachtet werden, nicht auftreten. Auf Grund der hohen Langzeitstabilität und Zuverlässigkeit der bei der erfindungsgemäßen indirekten Massenbestimmung des Feststoffs zum Einsatz kommenden Messverfahren ist die Rohstoffverbrauchsmessung auch über lange betrachtete Zeiträume stabil und zuverlässig, was einen entscheidenden Vorteil gegenüber herkömmlichen Verfahren darstellt.

Aus dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Zugabe des festen Rohstoffs Dicarbonsäure (a) bei der Polyesterherstellung ohne Verwendung einer Waage resultiert als weiterer entscheidender Vorteil gegenüber herkömmlichen Verfahren, dass die Bevorratung der Paste im Pastenansatzbehälter für die Überbrückung von Störungen oder Wartungsperioden der Wägeeinheit stark reduziert werden kann. Dies wird durch den Einsatz wartungsarmer Messinstrumente, die keine mechanisch beweglichen Teile enthalten ermöglicht. Für die verbliebenen mechanisch beweglichen Teile, wie z. B. Fördereinrichtungen (Schnecken-, Rohrkettenförderer, o.ä.) kann, wenn erforderlich stand-by-Equipment bereitgestellt werden, um die möglichen Stillstandzeiten bei Störungen oder Wartung weiter zu minimieren. Durch die somit erreichbaren minimalen Behältervolumina für den Pastenansatzbehälter wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren neben den Investitionskosten auch die Totzeit des Pastenansatzsystems erheblich reduziert. Dies wiederum wirkt sich positiv auf die Regelungsgüte bei der Pastenzubereitung und die Prozessstabilität und somit auch auf die Produktqualität aus.

Die Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nunmehr an Hand von Beispielen verdeutlicht.

**Beispiel 1**

Für die Herstellung von 10000 kg/h Polyethylenterephthalat Copolyester wurde der Rohstoffverbrauch der Terephthalsäure über 3 Tage (72 h) ermittelt. Es liegen folgende akkumulierte Messergebnisse für die dem Pastenansatzbehälter in 72 h zugeführten Ausgangsstoffe und die ausgetragene Paste vor:

Isophthalsäure	$m_{\text{IPA}}$	12953 kg
Ethylenglykol	$m_{\text{EG}}$	239342 kg
Diethylenglykol	$m_{\text{DEG}}$	2159 kg
Katalysatorlösung	$m_{\text{KAT}}$	17665 kg
Paste	$m_f$	878016 kg
Pastendichte 1	$\rho_1$	1391,3 kg/m <sup>3</sup>
Pastendichte 2	$\rho_2$	1390,7 kg/m <sup>3</sup>
Level 1	$L_1$	80,0 %
Level 2	$L_2$	80,1 %
Konstante A	A	6,8361
Konstante B	B	0,36988

Unter Anwendung der Gleichung (I) wird folgender PTA Verbrauch ermittelt:

$$m_a^s = \frac{A \cdot (\rho_2 - \rho_1) + B \cdot (\rho_2 \cdot L_2 - \rho_1 \cdot L_1) + m_f - \sum_k m_k}{\Delta t \cdot D \cdot \left( 1 + \frac{A \cdot (\rho_2 - \rho_1) + B \cdot (\rho_2 \cdot L_2 - \rho_1 \cdot L_1)}{m_f} \right)} \cdot 1000$$

$$m_a^s = \frac{6,8361 \cdot (1390,7 - 1391,3) + 0,36988 \cdot (1390,7 \cdot 80,1 - 1391,3 \cdot 80,0) + 878016 - 272119}{72 \cdot 10000 \cdot \left( 1 + \frac{6,8361 \cdot (1390,7 - 1391,3) + 0,36988 \cdot (1390,7 \cdot 80,1 - 1391,3 \cdot 80,0)}{878016} \right)} \cdot 1000$$

$$m_a^s = 841,5 \text{ kg PTA / t PET.}$$

Die Massendurchflussmessung und Akkumulierung der flüssigen Ausgangsstoffe und der Paste erfolgte mit Hilfe von nach dem Coriolis-Prinzip arbeitenden Messgeräten. Die IPA Menge wurde mit einer Waage gemessen.

**Beispiel 2**

Für die Herstellung von 5000 kg/h Polyethylenterephthalat Homopolyester wurde der Rohstoffverbrauch der Terephthalsäure über 8 Stunden ermittelt. Es liegen folgende akkumulierte Messergebnisse für die dem Pastenansatzbehälter in 8 Stunden zugeführten Ausgangsstoffe und die ausgetragene Paste vor:

Ethylenglykol	$m_{EG}$	14478 kg
Katalysatorlösung	$m_{KAT}$	1064 kg
Paste	$m_f$	48780 kg
Pastendichte 1	$\rho_1$	1390,5 kg/m <sup>3</sup>
Pastendichte 2	$\rho_2$	1391,1 kg/m <sup>3</sup>
Level 1	$L_1$	50,0 %
Level 2	$L_2$	70,0 %
Konstante A	A	0,01086
Konstante B	B	0,14362

Unter Anwendung der Gleichung (I) wird folgender PTA Verbrauch ermittelt:

$$m_a^s = \frac{A \cdot (\rho_2 - \rho_1) + B \cdot (\rho_2 \cdot L_2 - \rho_1 \cdot L_1) + m_f - \sum_k m_k}{\Delta t \cdot D \cdot \left( 1 + \frac{A \cdot (\rho_2 - \rho_1) + B \cdot (\rho_2 \cdot L_2 - \rho_1 \cdot L_1)}{m_f} \right)} \cdot 1000$$

$$m_a^s = \frac{0,01086 \cdot (1391,1 - 1390,5) + 0,14362 \cdot (1391,1 \cdot 70,0 - 1390,5 \cdot 50,0) + 48780 - 15542}{8 \cdot 5000 \cdot \left( 1 + \frac{0,01086 \cdot (1391,1 - 1390,5) + 0,14362 \cdot (1391,1 \cdot 70,0 - 1390,5 \cdot 50,0)}{48780} \right)} \cdot 1000$$

$$m_a^s = 860,4 \text{ kg PTA / t PET.}$$

Die Massendurchflussmessung und Akkumulierung der flüssigen Ausgangsstoffe und der Paste erfolgte mit Hilfe von nach dem Coriolis-Prinzip arbeitenden Messgeräten.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer Paste zur Herstellung eines Polyesters aus festen und flüssigen Rohstoffen sowie gegebenenfalls aus Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Regelung der Zugabegeschwindigkeit des festen Rohstoffes aufgrund der Abweichung der Dichte der fertigen Paste von einem Sollwert erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Einstellung des Molverhältnisses ohne Verwendung einer Waage für den festen Rohstoff erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Führungsgröße für die Regelung des Molverhältnisses die Dichte der Paste verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1-3, wobei sowohl der Massendurchfluß als auch die Dichte des flüssigen Rohstoffes online gemessen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1-4, wobei maximal 20 %, bevorzugt maximal 10 % der Gesamtmenge des flüssigen Rohstoffes nach dem Pastenansatzbehälter und vor der Pastendichtemessung zugegeben werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1-5, wobei die Zugabe der flüssigen Rohstoffe und Zusatzstoffe durch Messung ihrer Massendurchflüsse erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1-6, wobei die Regelung des flüssigen Rohstoffs (b-b1) durch Messung des Füllstandes des Pastenansatzbehälters erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Ermittlung des Verbrauchs des festen Rohstoffs ohne Verwendung einer Waage erfolgt.

1/2

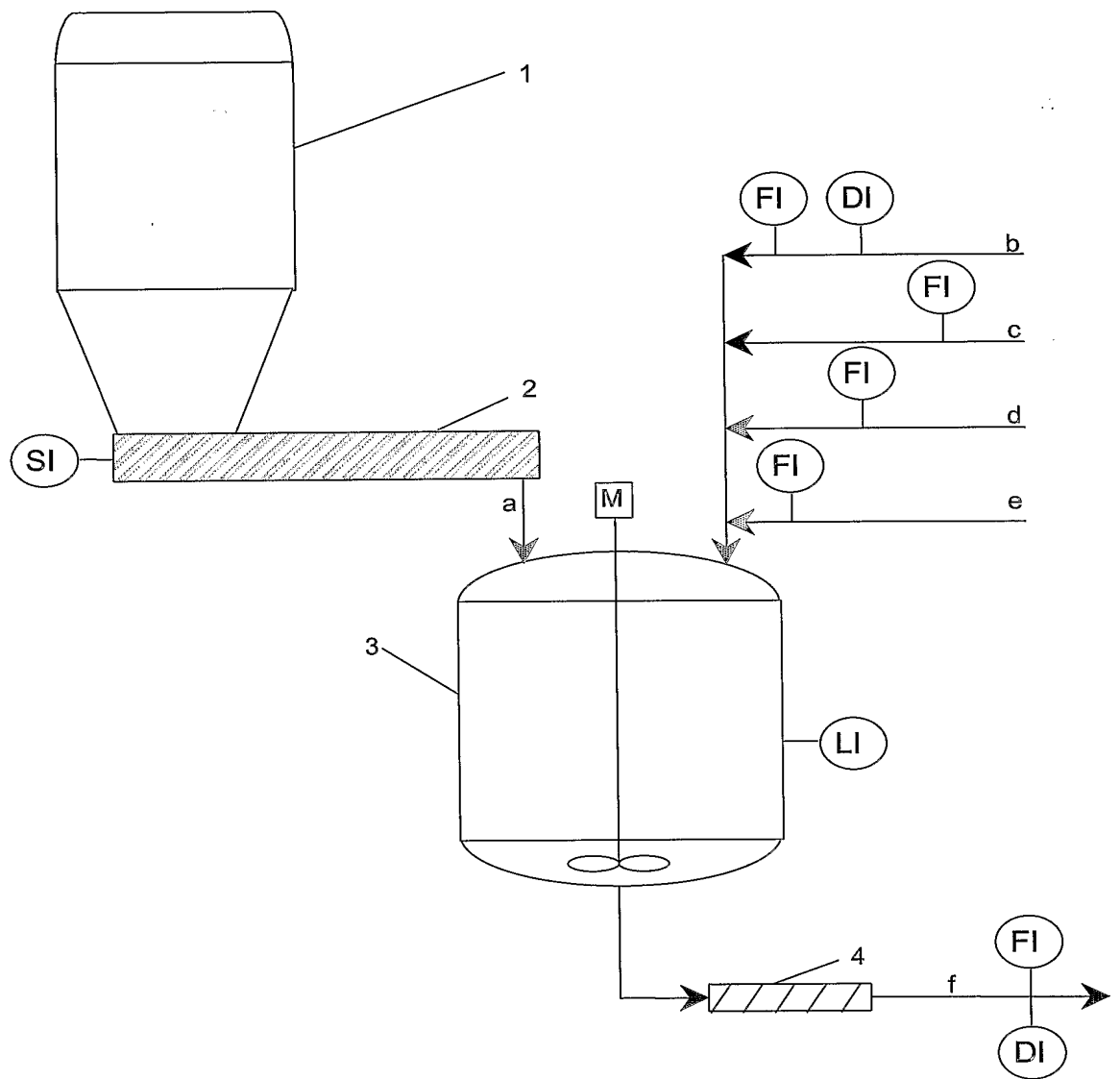


Fig. 1

2/2

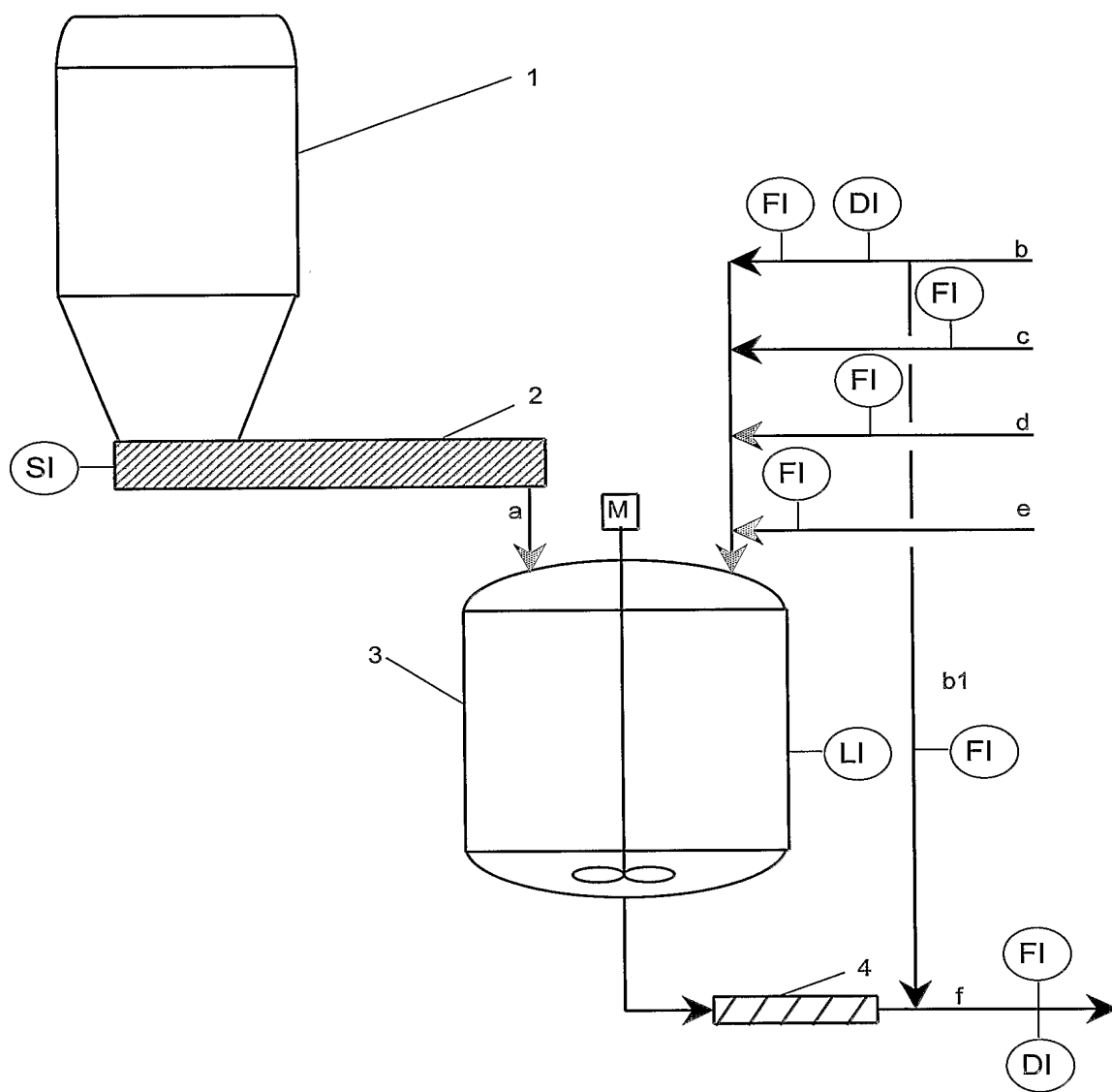


Fig. 2